

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/04		H 01 M	A
	4/02		4/02	B
	4/08		4/08	K
	6/16		6/16	D
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-157967
 (22)出願日 平成8年(1996)6月19日

(71)出願人 000003539
 東芝電池株式会社
 東京都品川区南品川3丁目4番10号
 (72)発明者 古市 满
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
 電池株式会社内
 (72)発明者 橋本 稔
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
 電池株式会社内
 (72)発明者 海藤 英樹
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
 電池株式会社内
 (74)代理人 弁理士 須山 佐一

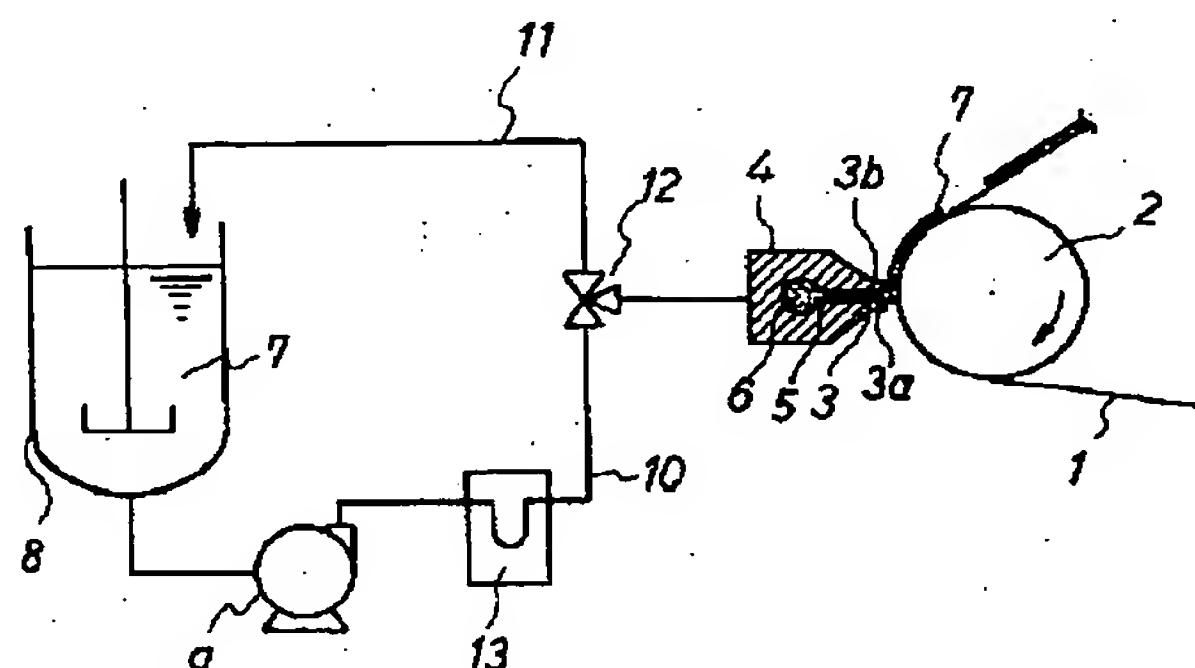
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シート状極板の製造方法およびこれを用いた非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】シート状電極を巻回した渦巻構造を有する非水電解質電池において、安全性に優れかつ高容量であり、さらに容量のばらつきが小さく、充放電のサイクル特性が向上した電池を得るためのシート状極板の製造方法を提供する。

【解決手段】正極、負極、セバレータ、電解質から成る非水電解質電池の製造において、ダイノズルより電極材料塗布液を吐出させ、走行する導電性基材上に、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、かつ未塗布部間の各塗布部において、単位面積当たりの塗布量すなわち塗布厚を長手方向に沿って連続的に変化させながら塗布を行ない、次いで乾燥した後加圧処理する。各塗布部の長手方向両端部における塗布量の差は、最小値を基準にして2~20%の割合とし、したがって加圧処理後の電極合剤層中に存在する活物質密度の差も、低密度側を基準にして2~20%の割合とすることが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セバレータ、電解質から成る非水電解質電池の製造において、

ダイノズルより電極材料塗布液を吐出させ、走行する導電性基材上に、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、かつ該未塗布部の間の各塗布部において、単位面積当たりの塗布量を長手方向に沿って連続的に減少または増加させながら前記塗布液を塗布し、次いで乾燥した後加圧圧縮することを特徴とするシート状極板の製造方法。

【請求項2】 前記塗布部の長手方向両端部における単位面積当たりの塗布量の差が、少ない側の前記塗布量に対して2~20%の割合であることを特徴とする請求項1記載のシート状極板の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載した方法により製造したシート状極板から作製した電極を、正極および/または負極として備えたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項4】 前記電極の長手方向両端部における電極合剤層中に存在する活物質密度の差が、低密度側の活物質密度に対して2~20%の割合であることを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記電極が、電極合剤層中の活物質密度が低い側を内側として、ロール状に巻回されていることを特徴とする請求項3または4記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シート状極板の製造方法、およびそのシート状極板から作製した電極を備えた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池が、高エネルギー密度電池として注目されており、特に正極活物質に二酸化マンガン、フッ化炭素、塩化チオニルなどを用いた一次電池は、電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに近年、カメラ一体型VTR、ラップトップパソコン、携帯電話などの各種の電子機器の小型化、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、炭素材料を負極活物質とするリチウム二次電池の研究が盛んに行われている。

【0004】しかしながら、リチウム電池に代表される、有機電解液を主成分とする非水電解質を用いる電池（非水電解質電池）では、非水電解質の電気伝導度が水系電解質に比べて低いので、電極板を薄くする必要がある。また、大電流を取り出すには反応面積を大きくする必要があるため、正、負の電極板をシート状にし、これらの電極をセバレータを介してロール状に巻回した渦巻式構造が採用されている。そして、従来からこのような電極用のシート状極板を製造する方法としては、電極

10

20

30

40

50

活物質に導電剤、接着剤を混練した電極合剤をロール圧延しながら支持体（導電性基材）に圧入充填する方法や、混練した電極合剤を支持体の両側に押し出し形成する方法（特開平4-282558号公報参照）、あるいは、引き上げ方式（特開昭62-256365号公報および特開昭63-114058号公報参照）、引き下げ方式（特開平1-267953号公報および特開平1-194265号公報参照）、リバースロール方式、グラビアロール方式、ドクターブレード方式、スロットノズルを有するエクストルージョン型注液器を用いる方式（特開平7-65816号公報参照）により、それぞれ電極合剤を支持体上に塗布する方法などが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法により製造されたシート状極板を使用した電池では、いずれも長時間の充放電サイクルにおいて性能の劣化が起こり易かった。

【0006】すなわち、これらの方法はいずれも支持体上に一定量の電極合剤を連続的に塗工する方法であり、製造されたシート状極板は、円筒形、角形などの電池1ケ分の長さに裁断しロール状に巻回して使用されるが、特に円筒形の電池に使用した場合には、巻芯部と外周部とで充放電による電解液の流入出が異なるため、長時間の充放電サイクルで性能が劣化し易かった。

【0007】本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、安全性に優れかつ高容量であり、さらに放電容量の製造変動が小さく、充放電のサイクル性が向上した電池を得ることができるシート状極板の製造方法、ならびにそのようなシート状極板から作製された電極を備えた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のシート状極板の製造方法は、正極、負極、セバレータ、電解質から成る非水電解質電池の製造において、ダイノズルより電極材料塗布液を吐出させ、走行する導電性基材上に、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、かつ該未塗布部の間の各塗布部において、単位面積当たりの塗布量を長手方向に沿って連続的に減少または増加させながら前記塗布液を塗布し、次いで乾燥した後加圧圧縮することを特徴とする。

【0009】また、本発明の非水電解質電池は、このような方法により製造したシート状極板から作製した電極を、正極および/または負極として備えたことを特徴とする。本発明に使用するダイノズルは、例えば2つのリップが適当な間隙を保って対向配置されてランドが形成され、このランドに連通した液溜め用マニホールドを内部に備えた構造を有している。そして、電極材料（電極合剤）塗布液は、外部に設けられた塗布液供給システムによりマニホールドに供給された後、ランドを経てリ

ップ先端部から吐出され、走行する導電性基材の表裏両面に、逐次または同時に塗布されるようになっている。

【0010】本発明においては、このようなダイノズルによる電極材料塗布液の塗布において、未塗布部の形成は、以下に示す2通りの塗布液供給システムのいずれかを探ることにより達成される。すなわち、塗布液供給システムの1つは、電極材料塗布液が収容された密閉型のタンク内に、空気、窒素、アルゴン等の不活性ガスを加圧して送り込むことで、塗布液をダイノズルのマニホールドに供給するガス圧送方式である。そして、この供給システムにおいて、供給流路に介挿された電磁弁（吐出弁）の開閉を切替えることにより、塗布液のダイノズルへの供給を間欠的に行ない、導電性基材の長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けることができる。

【0011】本発明における別の塗布液供給システムは、通常の貯溜タンク内に収容された塗布液を送液ポンプによりダイノズルに供給する直接供給方式である。そして、この供給系システムにおいて、供給流路に介挿された三方弁の開閉方向を切替えることにより、塗布液のダイノズルへの供給を間欠的に行なうことができる。なお、この供給系システムで、三方弁を通過する塗布液は、開閉の向きにより、ダイノズルに供給されるあるいは再び貯溜タンクに戻されることになるが、タンクからの塗布液の送り出しは停止することなく連続的になされる。

【0012】また、これら2つの供給システムによるダイノズルへの塗布液供給は連続的に行ない、ダイノズル自体を以下に示すように移動させることにより、未塗布部の形成を行なうことができる。すなわち、ダイノズルを導電性基材の塗布面に対してほぼ垂直方向に移動させ、あるいはダイノズルを適当な点を中心にして導電性基材の走行方向に平行な方向に振らせることにより、ダイノズルのリップ先端部を導電性基材の塗布面から離間させ、それにより導電性基材の長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けることができる。さらに未塗布部の形成は、ランドおよびマニホールド内の塗布液を、真空ポンプ等により一定量、一定時間吸引して強制的に排除する方法などによっても実施することができる。

【0013】また、このように間欠塗工された各塗布部において、単位面積当たりの塗布量を長手方向に沿って連続的に変化（減少または増加）させるには、前者のガス圧送方式による塗布液供給システムでは、密閉タンク内に送り込む不活性ガスの圧力を連続的に変化（減少または増加）させることにより、ダイノズルへの塗布液の供給量を連続的に変える方法が採られる。また、後者の直接供給方式による塗布液供給システムでは、塗布液を送り出す送液ポンプにサーボモータ等を設け、モータの回転数を連続的に変化（減少または増加）させることにより、ダイノズルへの塗布液の供給量を連続的に変える方法を探ることができる。このようなダイノズルへの塗布

液供給量の減少または増加により、導電性基材上に形成される塗布層の厚さが傾斜的に薄くまたは厚くなり、単位面積当たりの塗布量の連続的減少または増加が達成される。

【0014】本発明においては、このように導電性基材の長手方向に沿って塗布量を連続的に変化させながら、塗布液を塗布した後、塗布層をプレスローラー等により加圧圧縮することにより、長手方向に沿って均一な厚さを有し、かつ層中に存在する電極活物質の密度が連続的に変化（減少または増加）する電極合剤層が形成される。

【0015】ここで、塗布部の長手方向両端部における単位面積当たりの塗布量の差、並びに加圧処理後の電極合剤層中の活物質密度の差は、少ない側の端部の塗布量および低密度側の活物質密度に対して、それぞれ2～20%の割合であることが望ましい。両端部の塗布量の差および活物質密度の差が2%未満では、塗布量および活物質密度を連続的に変えた効果がほとんどなく、反対に20%を越える場合には、単位面積当たりの塗布量が多く加圧処理後の活物質密度が高い部分への電解液のしみ込み性が悪くなり、電池の容量が低下し容量のばらつきが大きくなるばかりでなく、サイクル寿命も短くなり好ましくない。

【0016】なお、塗布量の連続的変化においては、作業効率の点で、前記したように間欠塗工を行ない、導電性基材の長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を形成することが必要である。すなわち、1つの電極塗布部において、単位面積当たりの塗布量を長手方向に連続的に減少または増加させるには、導電性基材の長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設け、2つの未塗布部の間ににおいて、塗布量すなわち塗布厚を長手方向に沿って連続的に変化させるようにした方が、作業効率上有利である。また、このように長手方向の一定間隔ごとに形成された未塗布部は、導電性基材の生地部がそのまま残ったもので電極合剤が存在しないため、電池組み立てにおいて、タブ板の溶接を容易にかつ良好に行なうことができるという利点もある。また、未塗布部は、導電性基材の表裏両面の同じ位置に形成されることが望ましいが、多少ずれた位置にあっても良い。また、導電性基材の幅方向両端部にもそれぞれ未塗布の耳部が形成されるが、これらは、塗布液が両幅端部からはみ出してバックアップロール等に付着しないように設けた塗り残し部であり、通常切り落とされ、電極板としては使用されない。

【0017】本発明において塗布される電極材料塗布液は、粒径0.01～100μmの電極活物質、導電剤、接着剤、溶媒などを含むことができる。電極活物質としては、H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺が挿入および／または放出できる化合物であれば、どのような化合物でも良いが、なかでも遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲナード、炭素質材料等を用いることができ、特にリチウム含

有遷移金属酸化物または炭素質材料の使用が好ましい。なお、遷移金属としては、Co、Mn、Ni、V、Feを主体とするものが好ましく、このような遷移金属酸化物として、具体的には、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoVO₄、LiNiVO₄、LiCo_{0.9}Sn_{0.1}O₂、Fe₃O₄、V₂O₅などが挙げられる。また、炭素材料としては、002面の面間隔が0.335~0.38nm、密度が1.1~2.3g/cm³のものの使用が好ましく、具体的には、黒鉛、石油コークス、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素などを挙げることができる。

【0018】導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば、どのようなものでも使用することができる。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体等の導電性材料を、1種単独でまたは2種以上混合して使用することができ、特に黒鉛とアセチレンブラックとの併用が好ましい。

【0019】結着剤としては、非水電解質電池に使用する有機電解液に溶解または膨潤しにくい多糖類、熱可塑性樹脂、あるいはゴム弾性を有するポリマーを、1種または2種以上混合して用いることができる。具体的には、でんぶん、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等を挙げることができる。これらの結着剤は、溶媒に溶解しても良いし、分散または懸濁などのようにエマルジョン状態であっても良い。

【0020】さらに、これらの電極活物質、導電剤、結着剤を混練する際の溶媒としては、水あるいは1種または2種以上の有機溶剤の混合物を用いることができる。有機溶剤の種類は特に限定されないが、N-メチルピロリドン、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エタノール、メタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、エチレンクロライド、エチルセロソルブ等の使用が好ましい。

【0021】本発明において、電極材料塗布液の組成は特に限定されないが、通常、電極活物質100重量部に対し、導電剤1~50重量部、結着剤0.1~50重量部、および溶媒30~600重量部を含んで構成される。また、塗布液の温度は、必要に応じて制御することができるが、塗布時において15~30°C（特に25~25°C）の範囲とすることが好ましい。

【0022】本発明において使用される導電性基材は、特に限定されるものではないが、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔や、無機酸化物、有機高分子材料、炭素等の導電性フィルムを用いることができる。また、このような導電性基材の形態は、連続シート、穴あきシート、ネット（網）状シートなど、いろいろな形態とすることができますが、特に連続シートとすることが好ましい。さらに、導電性基材の厚さは1~30μmとすることが好ましい。

【0023】本発明においては、このような導電性基材の表裏両面に電極材料塗布液が塗布された後、乾燥室に搬送されて、塗布層中の溶媒が除去され、次いでプレスローラー間を通して等の方法で加圧圧縮される。乾燥方法としては、熱風乾燥、赤外線乾燥、接触ドラムなどの方法があり、これらを単独でまたは組合せて用いることができる。熱風乾燥の場合の乾燥温度は、塗布液の組成によって設定されるが、通常50~160°C（特に90~150°C）とすることが好ましい。また、加圧処理の際の圧力は、200~1000kg/cm²とすることが好ましい。

【0024】本発明では、こうして製造されたシート状極板から作製した電極を、正極と負極のどちらか一方または両方として用い、円筒形、角形などの一次電池または2次電池を作製することができる。ここで、正極シートと負極シートとを分離するセバレータとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、ガラス繊維フィルムなどが挙げられる。また電解質としては、有機溶媒として、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフランなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒と、その溶媒に溶けるリチウム塩、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆などの1種以上の塩から構成された溶液が挙げられる。

【0025】【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて説明する。

【0026】図1は、本発明のシート状極板の製造方法に使用する塗布装置を概略的に示す図である。

【0027】この塗布装置においては、導電性基材1が回転するバックアップロール2のロール面に密着して連続的に走行し、この導電性基材1に対してリップ3先端部が一定間隔を保つように、ダイノズル4が設置されている。ダイノズル4は、適当な間隙を保つように対峙した2つのリップ3（入口側リップ3aと出口側リップ3b）を有し、これらのリップ3によりランド5が形成され、またランド5に連通した液溜めのためのマニホールド6を内部に有している。電極材料（電極合剤）塗布液7は、ダイノズル4の外部に設けられた塗布液供給シス

50

テムによってマニホールド6に供給され、ランド5を経て、リップ3先端部に開口形成された出口部から吐出され、導電性基材1上に塗布される。

【0028】塗布液供給システムは、電極材料塗布液7を収容した塗布液タンク8と、このタンク8内の塗布液7を送り出すサーボモータ付きの送液ポンプ9と、塗布液タンク8とダイノズル4とを連結する供給流路(供給バス)10と、供給流路10の中間部に分岐して接続されたリターン流路11と、リターン流路11の分岐接続部に介換配置された三方弁12とを備え、調整済みの電極材料塗布液7が、塗布液タンク8から送液ポンプ9により送り出され、供給流路10を通りダイノズル4に供給されるようになっている。なお、図中符号13は流量計を示す。

【0029】そして、このような供給システムにおいて、三方弁12の開閉方向を、所定のタイミングで、ダイノズル4への供給方向からリターン流路11の方向に切替えることにより、ダイノズル4への塗布液供給が間欠的に行なわれ、供給停止時に塗布液7がリターン流路11を通って再び塗布液タンク8に戻る。また、ダイノズル4への塗布液供給時において、サーボモータの回転数が連続的に変化(減少または増加)するような制御がなされ、送液ポンプ9による塗布液7の送出し量(供給量)が連続的に減少または増加するようになっている。

【0030】このような塗布液供給システムを備えた塗布装置により、導電性基材1の表裏両面に電極材料塗布液7が逐次または同時に塗布され、図2(a)、(b)にそれぞれ示すように、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部14が形成され、かつ各塗布部15において、単位面積当たりの塗布量すなわち塗布層16の厚みが、長手方向に沿って連続的に減少または増加(図2では、矢印で示す塗布方向に沿って、塗布層厚を一定の割合で連続的に減少させた例を示す。)した塗布シートが得られる。

【0031】次いで、この塗布シートを熱風などで加熱乾燥した後、1対または複数対のプレスローラー間を通して、所定の圧力で加圧して圧縮する。こうして、図3に示すように、塗布方向に沿って均一な厚さを有し、層中に存在する電極活物質密度が連続的に変化(減少または増加)する電極合剤層17が形成される。

【0032】

【実施例】次に具体的に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の主旨から外れない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例1

正極活物質としてLiCoO₂を90重量部、導電剤としてアセチレンブラックを5重量部の割合でそれぞれ混合し、さらに結合剤としてフッ素ゴム系バインダーを5重量部の割合で加え、溶媒として酢酸エチルを添加し混練して得られた固体分濃度60重量%のスラリー状の塗布液を、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に、送液ポンプ

10

20

30

40

50

による直接供給方式で三方コックを併用し、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、かつ1バターンの塗布部の長手方向両端部において、単位面積当たりの塗布量を、表1に示すように259~286g/m²(塗布量の差は最小値を基準として10.4%)の範囲で連続的に増加または減少(表面においては増加、裏面においては減少)させながら、片面ずつ塗布した。次いで、得られた塗布シートを熱風乾燥した後、プレスローラーを通すことにより、片面の電極合剤層の厚さが85μmになるように圧縮し、長手方向に活物質密度の傾斜を持つ厚さ190μmの正極シートを作製した。電極合剤層中の活物質密度は、表1に示すように、電極1バターンの長手方向両端部で、2.85~3.14g/cm³(活物質密度の差は最小値を基準として10.2%)であった。

【0034】また、負極活物質としてメソフェーズピッチカーボンファイバーを85重量部、導電剤としてアセチレンブラックを5重量部、グラファイトを5重量部の割合でそれぞれ混合し、さらに結合剤としてスチレンブタジエンゴムを5重量部の割合で加え、溶媒として水を添加し混練して得られた固体分濃度60重量%のスラリー状の塗布液を、厚さ20μmの銅箔の表面に、密閉型タンク内に加圧空気を送り込んで加圧するガス圧送方式で、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部を設けながら、片面ずつ塗布した。また、密閉型タンク内に送り込む空気の圧力を連続的に変えることにより、1バターンの塗布部の長手方向両端部において、単位面積当たりの塗布量を、表1に示すように110~122g/m²(差10.9%)の範囲で連続的に増加または減少させながら、片面ずつ塗布した。次いで、得られた塗布シートを熱風乾燥した後、プレスローラーを通すことにより、片面の電極合剤層の厚さが85μmになるように圧縮し、表1に示すように、長手方向に1.29~1.43g/cm³(差10.9%)の活物質密度の傾斜を持つ厚さが190μmの負極シートを作製した。

【0035】次いで、こうして作製した正負電極シートを、それぞれ表1に示す長さ(正極の電極長が880mm、負極の電極長が900mm)に裁断したものを、セバレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを介して、それぞれ活物質密度の小さい側の端部が巻きコイルの内側になるようロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。

【0036】実施例2

正負電極とも、実施例1と同じ電極合剤と同じ手段をそれぞれ用いて作製した。すなわち正極は、表1に示すように、塗布量を1バターン中で249~298g/m²(差19.7%)の範囲で連続的に変化(増加)させながら、片面ずつ間欠的に塗工し、得られた塗布シートを熱風乾燥後、プレスローラーにより片面の電極合剤層の厚さが85μmになるように圧縮し、長手方向に2.73~3.27g/cm³(差19.8%)の活物質密度の傾斜を持つ厚さ190μmの正極シートを作製した。

【0037】また負極は、表1に示すように、塗布量を

1バターン中で $107\sim128\text{g}/\text{m}^2$ (差19.6%) の範囲で連続的に増加させながら、片面ずつ間欠的に塗工し、得られた塗布シートを熱風乾燥後、プレスローラーにより片面の電極合剤層の厚さが $85\mu\text{m}$ になるように圧縮し、長手方向に $1.26\sim1.50\text{g}/\text{cm}^3$ (差19.0%) の活物質密度の傾斜を持つ厚さ $190\mu\text{m}$ の負極シートを作製した。

【0038】次いで、こうして作製した正負電極シートをそれぞれ表1に示す長さに裁断したものを、セバレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを介して、それぞれ活物質密度の小さい側の端部が巻きコイルの内側になるようロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。

【0039】実施例3

正負電極とも、実施例1と同じ電極合剤と同じ手段をそれぞれ用いて作製した。すなわち正極は、表1に示すように、塗布量を1バターン中で $242\sim302\text{g}/\text{m}^2$ (差24.8%) の範囲で連続的に増加させながら、片面ずつ間欠的に塗工し、得られた塗布シートを熱風乾燥後、プレスローラーにより片面の電極合剤層の厚さが $85\mu\text{m}$ になるように圧縮し、長手方向に $2.66\sim3.32\text{g}/\text{cm}^3$ (差24.8%) の活物質密度の傾斜を持つ厚さ $190\mu\text{m}$ の正極シートを作製した。

【0040】また負極は、表1に示すように、塗布量を1バターン中で $105\sim130\text{g}/\text{m}^2$ (差23.8%) の範囲で連続的に増加させながら、片面ずつ間欠塗工し、得られた塗布シートを熱風乾燥後、プレスローラーにより片面の電極合剤層の厚さが $85\mu\text{m}$ になるように圧縮し、長手方向に $1.23\sim1.53\text{g}/\text{cm}^3$ (差24.4%) の活物質密度の傾斜を持つ厚さ $190\mu\text{m}$ の負極シートを作製した。

【0041】次いで、こうして作製した正負電極シートをそれぞれ表1に示す長さに裁断したものを、セバレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを介して、それぞれ活物質密度の小さい側の端部が巻きコイルの内側になるようロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。

【0042】実施例4

実施例3で作製した正極用の塗布シートを、プレスローラーにより片面の電極合剤層の厚さが $88\mu\text{m}$ になるように圧縮して（高密度側の活物質密度があまり高くなりすぎないように、圧縮率を若干低くした。）、長手方向に

表1に示す活物質密度の傾斜を持つ厚さ $196\mu\text{m}$ の正極シートを作製した。また、実施例3で作製した負極用の塗布シートを、同様にして片面の電極合剤層の厚さが $88\mu\text{m}$ になるように圧縮し、長手方向に同表に示す活物質密度の傾斜を持つ厚さ $196\mu\text{m}$ の負極シートを作製した。こうして、活物質密度の最大値が実施例2と同程度の正負電極シートをそれぞれ作製した。

【0043】次いで、こうして得られた正負電極シートをそれぞれ長さ 850mm および 870mm に裁断したものを、セバレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを介して、それぞれ活物質密度の小さい側の端部が巻きコイルの内側になるようロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。なお、正極および負極の電極長をそれぞれ 850mm および 870mm とし、実施例1～3における正極および負極の電極長に比べて短くしたのは、実施例4における正極および負極の電極厚（ $196\mu\text{m}$ ）が実施例1～3における各電極厚（ $190\mu\text{m}$ ）に比べて厚いため、ロール状に巻回されて1電池内に収められる電極長が必然的に短くなるためである。

【0044】比較例1

正負電極とも、実施例1と同じ電極合剤と同じ手段をそれぞれ用い、塗布量を1バターン中で変化させず、一定量塗布した。そして、得られた塗布シートを熱風乾燥した後、プレスローラーを通して圧縮し、長手方向に沿って一定の（均一な）活物質密度（活物質密度の差 0%）を有する正負電極シートをそれぞれ作製した。次いで、こうして作製した正負電極シートをそれぞれ表1に示す長さに裁断したものを、微孔性ポリプロピレンフィルムセバレータを介してロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。

【0045】比較例2

実施例1で作製した正負電極シートをそれぞれ実施例1と同じ長さに裁断したものを、セバレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを介し、それぞれ活物質密度の大きい側の端部が巻きコイルの内側になるようロール状に巻回し、円筒形電池を作製した。

【0046】

【表1】

		実施例								比較例	
		1		2		3		4		1	
		正極	負極								
1バーン中の塗布量(g/m ²)	最小	259	110	249	107	242	105	242	105	272	116
	最大	286	122	298	128	302	130	302	130	272	116
1バーン中の塗布量の差(%)		10.4	10.9	19.7	19.6	24.8	23.8	24.8	23.8	0.0	0.0
1バーン中の活物質密度(g/cm ³)	最小	2.85	1.29	2.79	1.26	2.66	1.23	2.58	1.19	3.00	1.36
	最大	3.14	1.43	3.27	1.50	3.32	1.53	3.20	1.47	3.00	1.36
1バーン中の活物質密度の差(%)		10.2	10.9	19.8	19.0	24.8	24.4	24.6	23.5	0.0	0.0
片面の電極合剤層の厚さ(μm)		85	85	85	85	85	85	88	88	85	85
電池に収められた電極長(mm)		880	900	880	900	880	900	850	870	880	900

次に、実施例1～4および比較例1、2でそれぞれ作製された円筒形電池について、過充電試験(3C-15V)を行なうとともに、放電容量試験を行ない、放電容量とそのばらつきを調べた。また、充放電サイクル試験を行ない、容量が初期の80%となるまでの充放電回数(サイクル寿命)を測定した。なお、過充電試験の結果は、極め*

*で良好を◎、良好を○、不良を×としてそれぞれ示した。また、放電容量は、比較例1で得られた電池の容量を基準として表わした。これらの試験結果を、それぞれ表2に示す。

【0047】

【表2】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
過充電試験	◎	◎	○	◎	○	×
容量比較(%)	+12	+7	-6	-11	±0	-8
容量のばらつき(%)	±1	±3	±7	±4	±5	±13
サイクル寿命(回)	1200	950	500	1100	800	10

表から明らかなように、各電極塗布部で単位面積当たりの塗布量を連続的に変化させ、加圧処理後の電極合剤層中の活物質密度を同様に傾斜的に変化させたシート状電極を用いた実施例1～4では、電池の過充電に対する安全性が向上するとともに、容量が増大し、かつ容量のばらつきが小さくなっている。また、充放電サイクル特性も向上し、サイクル寿命が大幅に延びている。また、1バーンの電極塗布部での前記塗布量および活物質密度の傾斜は、渦巻き構造の外側から内側に向かって小さくなるように構成することが好ましいが、塗布量および活物質密度の最大値と最小値との差が、最小値の20%を越える実施例3では、活物質密度の大きい渦巻き構造の外周部での電解液のしみ込み性が悪くなり、容量が低下し容量のばらつきが大きくなっているばかりでなく、サイクル寿命も短くなっている。さらに、実施例4のように、

渦巻き構造の外周部で電解液が十分にしみ込むように、加圧処理における圧縮率を低くし、高密度側の活物質密度が高くなりすぎないようにした場合には、電極の厚さが厚くなるため電池に収められる電極長が短くなる。その結果、活物質量の減少により容量が大幅に小さくなることがわかる。

【0048】

【発明の効果】以上のお説明から明らかなように、本発明の方法により、長手方向の一定間隔ごとに未塗布部が形成され、かつ未塗布部の間の各電極塗布部において、電極合剤層中の活物質密度が連続的に変化したシート状極板を製造することができる。そして、このシート状極板から作製された電極をセバレータを介してロール状に巻回し、正極および/または負極して使用することで、安全性に優れかつ高容量であり、さらに放電容量のばらつ

きが小さく、充放電のサイクル性が向上した非水電解質電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のシート状極板の製造方法に使用する塗布装置の一実施例を概略的に示す図。

【図2】塗布装置により導電性基材上に形成される電極合剤塗布液の塗布パターンを示し、(a)は平面図、(b)は断面図。

【図3】加圧処理後のシート状極板の断面図。

【符号の説明】

- 1 ……導電性基材
- 2 ……バックアップロール
- 3 ……リップ

* 4 ……ダイノズル

5 ……ランド

6 ……マニホールド

7 ……電極材料(合剤)塗布液

8 ……塗布液タンク

9 ……送液ポンプ

10 ……供給流路

11 ……リターン流路

12 ……三方弁

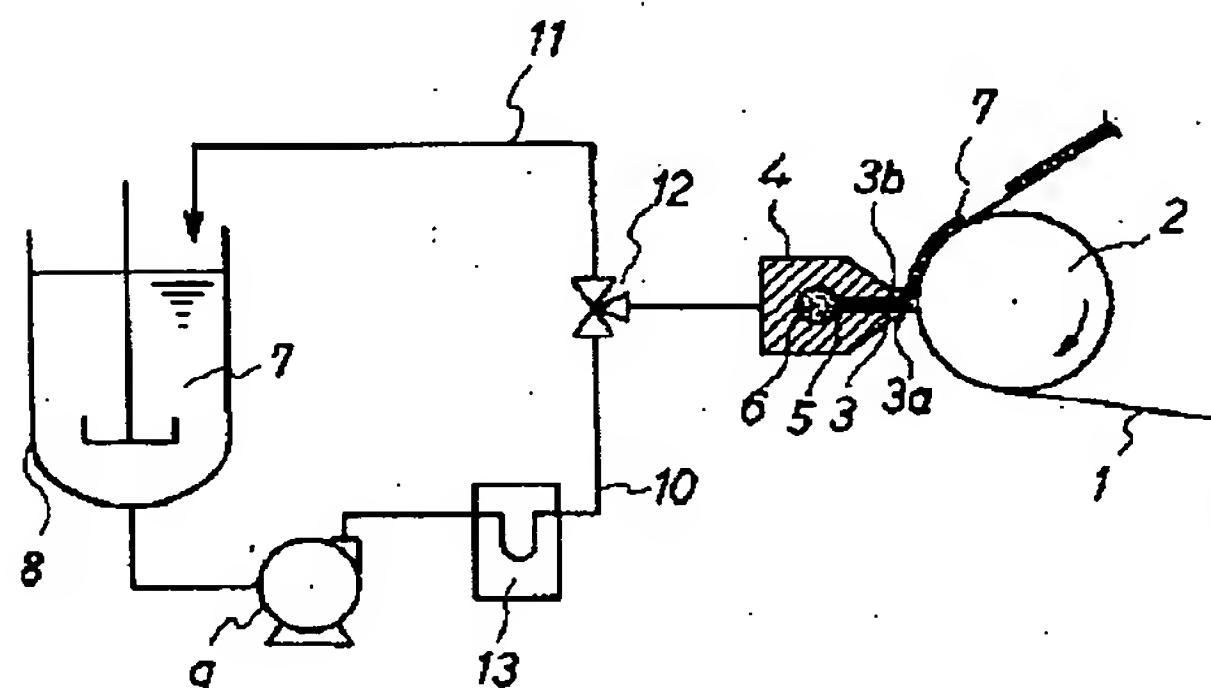
10 14 ……未塗布部

15 ……塗布部

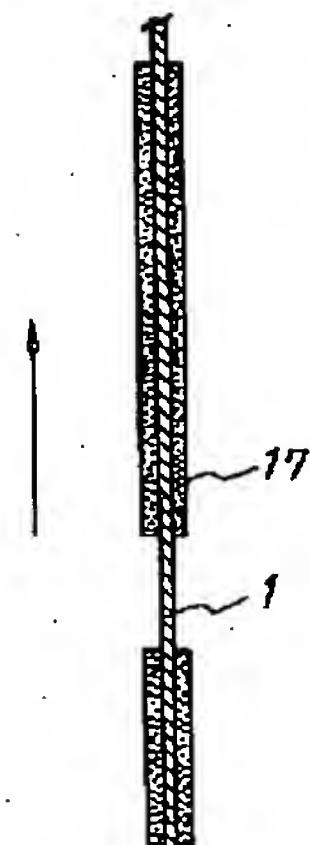
17 ……電極合剤層

*

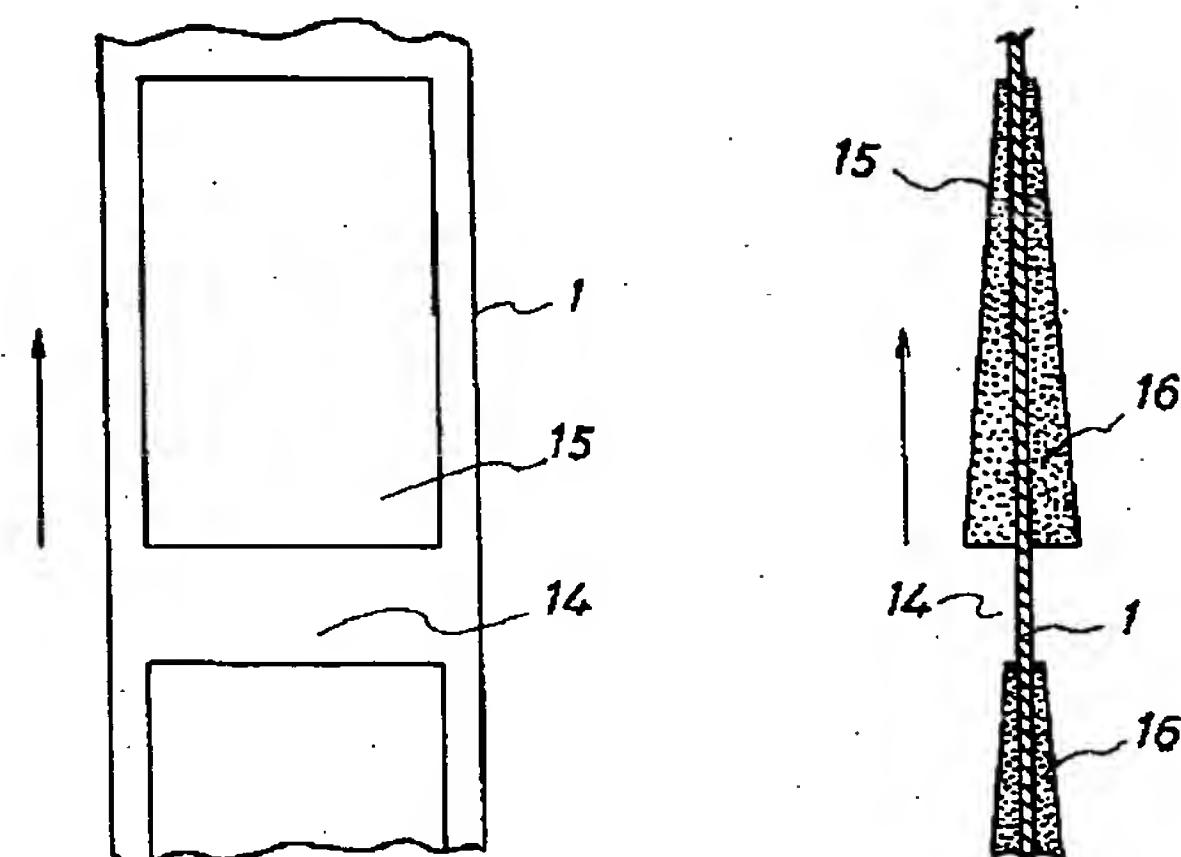
【図1】



【図3】



【図2】



(a)

(b)

フロントページの続き

(72)発明者 松本 浩一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝

電池株式会社内